Ueber einige
bromsubstituirte Derivate des **Allylamins** und das **Propargylamin.**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Karl Hermann

aus Salzungen.

SALZUNGEN.

Druckerei von L. Scheermessers Hofbuchhandlung (O. Witzmann).

1891.

Ueber einige bromsubstituirte Derivate des **Allylamins** und das **Propargylamin.**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Karl Hermann

aus Salzungen.

SALZUNGEN.

Druckerei von L. Scheermessers Hofbuchhandlung (O. Witzmann).

1891.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassen und unter Leitung des Herrn Dr. C. Paal im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf meiner Arbeit verfolgte, sowie Herrn Dr. C. Paal für seinen freundlichen Beistand mit Rath und That meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, S.-S. 1889.

Karl Hermann.

Seiner lieben Mutter in innigster
Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0044

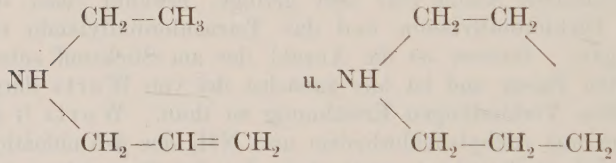
Das Studium der durch Halogen oder Hydroxyl substituirten Amine der aliphatischen Reihe war bis vor wenigen Jahren, trotz der interessanten Eigenschaften dieser Körperklasse, nicht umfassend. Namentlich ist die Zahl der bis vor kurzem bekannt gewordenen, am Kohlenstoff substituirten Amine eine sehr geringe; erwähnt seien nur das Dichlordiallylamin und das Tetrachlordiallylamin von Engler. Grösser ist die Anzahl der am Stickstoff substituirten Basen und ist hier zunächst der von Wurtz dargestellten Verbindungen Erwähnung zu thun. Wurtz [1]) gewann aus Aethylenchlorhydrin und NH_3 den β-Amidoäthylalkohol, stellte dann synthetisch das im Organismus vorkommende Cholin (= Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd) dar, sowie das Oxyisoamylamin. [1]) Indessen erst durch eine Arbeit von Liebermann und Paal [2]) und die 5 Jahre später veröffentlichten Arbeiten von Gabriel [3]) wurde das Studium der substituirten Amine eingehender in Angriff genommen. Ehe ich indessen auf die Publikationen der eben erwähnten Autoren etwas näher eingehe, muss ich noch einer kleinen Mittheilung Erwähnung thun, die schon vor längerer Zeit veröffentlicht, doch in Beziehung zu der von mir vorgelegten Arbeit steht; ich meine die Untersuchungen von Henry [4]) über halogensubstituirte Derivate

---

[1]) Liebig. Annalen 121. p. 228.
[1]) Lieb. Ann. Suppl. VII. p. 89.
[3]) Berichte d. B. Ch. G. XXI, 566, 1049, 2664, 2669.
[2]) Ber. d. B. ch. G. XVI, 527.
[4]) ib. „ „ IX, 399.

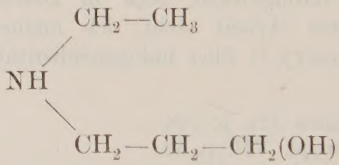
des Allylamins. Henry versuchte das Allylamin zu bromiren und erhielt so die Verbindung $C_3H_5Br_2NH_2HBr$; indessen sind die andern von Henry gewonnenen Basen sehr ephemerer Natur, sie verharzen in kurzer Zeit. Weitere Versuche scheint Henry nicht angestellt zu haben.

Ich komme nun zu der Arbeit von Liebermann und Paal. Dieselben gingen bei ihren Untersuchungen von dem Gedanken aus, womöglich von dem Allylamin oder seinen Derivaten zu Piperidinabkömmlingen zu gelangen. Schon im Jahre 1873 hatte Rinne, von dem Gedanken geleitet, dass dem Aethylallylamin dieselbe empirische Formel zukomme wie dem Piperidin, sich mit dem Aethylallylamin beschäftigt und gezeigt, dass dasselbe nicht identisch mit dem Piperidin ist. Seitdem war indessen die Constitution des Piperidin besser untersucht und aufgeklärt worden, und es erschien möglich von den fetten Aminverbindungen zu Derivaten desselben zu gelangen. Wenn man die folgenden Formeln vergleicht, wird dies sofort klar:

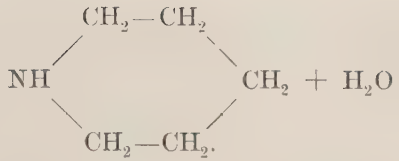


Aethylallylamin. Piperidin.

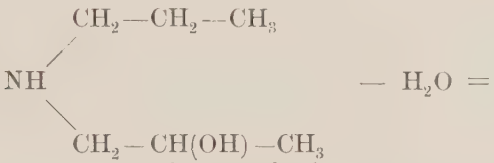
Es wäre dann nur eine Umlagerung nöthig, wobei die doppelte Bindung zwischen der Methin und der Methylengruppe des Aethylallylamins aufgehoben würde unter Ringschliessung. Diese Umlagerung sollte bewirkt werden durch Anwendung concentrirter Schwefelsäure, wobei angenommen wurde, dass zunächst Wasseraufnahme stattfinden würde unter Bildung einer Oxybase:



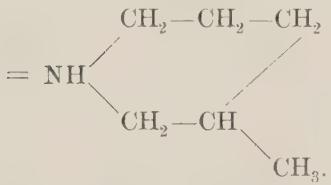
worauf dann unter Wasserabspaltung Ringschliessung eintreten sollte:



Da indessen zu erwarten stand, dass das Hydroxyl zu der Methingruppe treten würde, und infolgedessen nicht ein Piperidinkern resultiren konnte, so glaubten Verfasser durch Verlängerung der Alkylkette zu der Möglichkeit der Bildung des Piperidin oder vielmehr eines seiner Homologen zu gelangen, wie folgende Formeln veranschaulichen



Oxypropylamin.



Methylpiperidin.

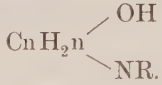
Leider schlugen alle dahin zielenden Versuche fehl, obgleich Liebermann und Paal die Acthyl-, Propyl- und Amylverbindungen des Allylamins in den Kreis ihrer Untersuchungen zogen. Allein auch nach anderer Richtung beansprucht die genannte Arbeit Interesse, indem die Verfasser eine grosse Reihe von Hydroxyl substituirten Aminen darstellten und untersuchten. Gelegentlich dieser Arbeit wurde auch eine eigenthümliche Art von Platindoppelsalzen aufgefunden, die sonst noch nicht beobachtet worden sind. Es wurden nämlich Platindoppelsalze dargestellt, welche auf ein Platinatom nur ein Stickstoffatom enthalten und welche sich Verfasser folgendermassen entstanden denken:

$$|(C_3H_7)_2(C_3H_5)N,HCl|_2\,PtCl_4 = (C_3H_7)_2(C_3H_5)NH,HCl\,PtCl_2$$

normales Platindoppelsalz — neues Doppelsalz

$$+\ (C_3H_7)_2(C_3H_5)N.HCl.$$

Sodann haben Verfasser eine neue Darstellungsmethode der Oxybasen gegeben, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Ladenburg hatte schon früher auf anderem Wege das Oxypropyldiäthylamin und Homologe desselben, die er mit dem allgemeinen Namen Alkine bezeichnet, dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Chlorhydrinen auf Imidbasen. Diese Verbindungen sind entschieden mit dem von Liebermann und Paal gewonnenen Oxypropylamin in eine Klasse zu stellen; ihre allgemeine Formel ist



In neuester Zeit erschien eine Reihe von interessanten Arbeiten, von Gabriel veröffentlicht, die zwar speziell mit dem Allylamin sich nicht beschäftigen, welche aber insofern ein grosses Interesse beanspruchen, als sie einen neuen Weg zur Gewinnung der Amine und ihrer Derivate geben. Gabriel benutzt als hauptsächliches Reagenz das Phtalimidkalium. Durch Einwirkung von Phtalimidkalium auf Aethylenbromid entsteht die Verbindung Bromäthylphtalimid $C_8H_4O_2 : N.CH_2.CH_2Br$. Dieser Köper spaltet sich durch Einwirkung von Bromwasserstoff bei höherer Temperatur in Phtalsäure und β-Bromäthylamin $CH_2BrCH_2NH_2$. Es gelingt also auf diese Weise glatt von Halogenalkylen zu einem halogensubstituirtem Amin zu gelangen.

Wird die Spaltung des Bromäthylphtalimids mit concentrirter Schwefelsäure vollzogen, so erhält man Oxybasen z. B. β-Oxäthylamin $CH_2(OH)CH_2NH_2$.

In einer zweiten Abhandlung berichtet Gabriel über die Darstellung des Vinylamins, welches er durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Bromäthylamin erhielt, es zeigt sich dabei, dass die neue Base sehr zersetzlich ist, so dass sie immer nur in Lösungen verwendet werden konnte. Eine bessere Darstellung des Vinylamins fand Gabriel durch Einwirkung von Kali auf Bromäthylamin bei einer Temperatur von 45–48°. Durch Jodwismutkalium wurde nachgewiesen, dass sich Vinylamin gebildet hatte. Die Entstehung desselben ist demnach auf Umlagerung des freien Bromäthylamins zurückzuführen:

$$CH_2BrCH_2NH_2 = CH_2 = CH—NH_2,HBr.$$

Die nächste Veröffentlichung von Gabriel und Weiner betrifft die Einwirkung von Phtalimidkalium auf Trimethylenbromid. Die Verfasser erhielten γ-Brompropylphtalimid $CH_2BrCH_2CH_2—N = C_8H_4O_2$.

Wird diese Verbindung durch Schwefelsäure zerlegt, so spaltet sie sich nach folgender Gleichung:

$$C_8H_4O_2NC_3H_6Br + 3H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + C_3H_6(OH)NH_2$$

Oxypropylamin.

Durch Spaltung des Brompropylphtalimid mit Bromwasserstoffsäure erhielten Gabriel und Weiner das Brompropylaminbromhydrat. Bei der Einwirkung von Kali auf Brompropylamin entstehen zwei neue Basen, von denen die eine isomer, die andere aber polymer mit dem Allylamin ist. Die Verfasser trennten beide Basen und untersuchten sie genauer.

In diesem Jahre gelang Gabriel[1]) die Darstellung des freien Bromäthylamins und die der Reaktionsprodukte desselben, welche er bei der Einwirkung von Rhodankalium, von Kaliumcyanat und Schwefelkohlenstoff erhielt.

Zum Schluss muss ich noch einer kleineren Arbeit von Paal[2]) Erwähnung thun, betitelt: Ueber Derivate des Allylamins. Da ich indessen im Verlauf meiner Arbeit noch öfter auf die erwähnte Abhandlung zurückkommen werde, so kann ich hier von einer ausführlicheren Besprechung derselben vorerst absehen.

---

[1]) Berichte. d. B. ch. G. XXII, 1139.
[2]) ib. XXI, 3190.

In der vorliegenden Arbeit habe ich zunächst einige noch unbekannte Bromsubstitutionsprodukte des Allylamins dargestellt und sodann versucht, die noch nicht bekannten Amine der Acetylenreihe zu gewinnen und zu untersuchen.

Das zu meiner Arbeit benutzte Allylamin stellte ich nach der Vorschrift von Hoffmann und Rinne dar: 50 gr. Allylsenföl wurden mit dem annähernd gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure in einem circa 800 ccb. fassenden Kolben, der mit weitem Steigerohr versehen war, zusammengebracht und tüchtig durch einander geschüttelt. Nach kurzer Zeit beginnt die ungemein stürmische Reaktion. Durch das Steigerohr entweichen Senföldämpfe und Kohlenstoffoxysulfid. Zur Mässigung der Reaktion setzt man den Kolben in Wasser ein. Nach einiger Zeit erfolgt eine zweite Einwirkung, die aber bei weitem nicht so stürmisch ist als wie die erste. Nachdem auf diese Weise mehrere Portionen verarbeitet sind, lässt man dieselben, unter öfterem Umschütteln einige Tage stehen. Alsdann verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge, wobei massenhafte Abscheidung von Schwefel erfolgt (was sich Henry, der sein Allylamin nach derselben Methode darstellte, dahin erklärt, dass diese Bildung von Schwefel auf die Einwirkung von COS auf H_2SO_4 zurückzuführen ist, da bei der Reaktion, wie ich bestätigen kann, auch Geruch nach schwefeliger Säure constatirt wurde) und destillirt im Wasserdampfstrom ab. Das Destillat wird in vorgelegter verdünnter Salzsäure aufgefangen und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Das so erhaltene salzsaure Allylamin wird

sodann mit der berechneten Menge Aetzkali in einem mit Kühler versehenen Fraktionskolben zusammengebracht, wobei sofort das freie Allylamin übergeht, welches in gut gekühlter Vorlage aufgefangen wird. Ausbeute: 150 gr. Allylsenföl ergaben 42 gr reines Allylamin. Da die Ausbeute keine besonders gute ist, so wurden Versuche gemacht, die zu heftig wirkende Schwefelsäure durch andere Säuren zu ersetzen z. B. durch syrupförmige Phosphorsäure, allein mit keinem Erfolg. Selbst nach längerem Erhitzen am Rückflusskühler trat keine Reaktion zwischen der Phosphorsäure und dem Senföl ein, obgleich Geruch nach COS auftrat; die beiden Flüssigkeitsschichten blieben getrennt.

Mit diesem Ausgangsmaterial stellte ich nun zunächst verschiedene bromsubstituirte Derivate des Allylamins dar und zwar zunächst das:

Dibrompropylaminbromhydrat.

$C_3H_5Br_2NH_2,HBr.$

30 gr Allylamin wurden in circa 150 gr Wasser gelöst und die Lösung unter guter Kühlung mit Bromwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierauf trägt man die berechnete Menge Brom nämlich 84 gr (= 1 Mol.) ein, wobei sofortige Entfärbung der Lösung stattfindet. Schon während des Eintragens scheidet sich ein Theil des Salzes als krystallinisches Pulver ab; man filtrirt ab und concentrirt das Filtrat auf dem Wasserbade, worauf sich bei langsamem Erkalten der Flüssigkeit noch grosse Mengen des bromwasserstoffsauren Salzes in prachtvollen grossen Krystallen abscheiden.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 165°.

Die Analyse ergab:

angew. 0,2517 g. Substanz, ergaben 0,4794g AgBr.

gefunden Br = 81,04 %

berechnet für $C_3H_8Br_3N$ Br = 80,54 %.

Das Platindoppelsalz des Dibrompropylaminbromhydrat, entsprechend der Formel $(C_3H_5Br_2NH_2HBr)_2PtCl_4$ krystallisirt auf Zusatz einer Platinchloridlösung zu der concentrirten Lösung des Salzes, in orangerothen Blättchen aus, welche sich beim Erhitzen über 200° schwärzen ohne zu schmelzen.

Analyse:

Gefunden

Pt 20.88 %

Berechnet für $C_6H_{16}N_2Br_4.PtCl_4$

20.90 %.

Das Golddoppelsalz krystallisirt aus der wässrigen Lösung von Dibrompropylaminbromhydrat und Goldchlorid in dunkelrothen zu Büscheln gruppirten Blättern aus, welche die Zusammensetzung $C_3H_5Br_2NH_2HBr, AuCl_3$ besitzen und bei 124° schmelzen.

Bromallylamin $C_3H_4BrNH_2$.

Um das bromwasserstoffsaure Bromallylamin darzustellen, behandelt man das Dibrompropylaminbromhydrat mit alkoholischem Kali. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst; nach einiger Zeit unterstützt man die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Die mit Wasser verdünnte alkalische Lösung wird im Dampfstrom überdestillirt und das Destillat gerade mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt (ein Ueberschuss von HBr ist streng zu vermeiden, da sich sonst Additionsprodukte bilden). Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Bromhydrat $C_3H_4BrNH_2HBr$ in grossen harten Blättern ab. Aus Alkohol krystallisirt das Salz in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 175° (nicht in Prismen vom Schmelzpunkt 223° wie Paal angiebt, der dieses Salz zuerst darstellte).

Die Brombestimmung ergab:

Analyse:

Angew. 0.1562 gr Substanz.

Gef. 0.2719 gr AgBr.

Gefunden

Br. 74.07 %

Ber. $C_3H_6BrNHBr$.

73.73 %.

Die Umsetzung des Dibrompropylaminbromhydrats erfolgt nach folgender Gleichung

$$C_3H_5Br_2NH_2HBr + 2KOH = CH_2 = CBrCH_2NH_2 + 2\,KBr + 2H_2O.$$

Das freie Bromallylamin ist wie bereits Paal gezeigt hat, eine unbeständige Flüssigkeit vom Siedepunkt 125 °.

Die Ausbeute von Bromallylaminbromhydrat ist eine sehr schlechte; so erhielt ich z. B. aus 110 gr Dibrompropylaminbromhydrat nur 21 gr des Bromallylaminsalzes. Etwas günstiger wird das Resultat, wenn man immer nur kleinere Quantitäten von $C_3H_5Br_2NH_2HBr$ mit alkoholischem Kali behandelt.

Dieser ungemein grosse Verlust ist zurückzuführen auf Bildung nicht flüchtiger Oxybasen. Versuche zu Isolirung derselben z. B. mit dem als Reagenz von Baumann vorgeschlagenem Benzoylchlorid führten nicht zu dem gewünschten Resultat (Siehe auch den Schluss dieser Arbeit)

Tribrompropylamin,

$C_3H_4Br_3NH_2$.

Zur Darstellung des Tribrompropylaminbromhydrat wurden 5 gr bromwasserstoffsaures Bromallylamin in Wasser gelöst und in dasselbe unter Kühlung 3,7 gr Brom (2 Atome) eingetragen. Die anfänglich gelb gefärbte Flüssigkeit wird beim Eindampfen bald farblos, und es krystallisiren nach dem Erkalten farblose Blätter des Salzes aus. Aus Alkohol-Aether erhält man es in seidenglänzenden weissen Nadeln. Es schmilzt bei 210 ° unter theilweiser Zersetzung. Das aus der wässrigen Lösung erhaltene Salz enthält $1^1/_2$ mol. Krystallwasser.

Analyse:

Angew. 0.1258 gr Subst. gaben
0.235 gr AgBr.

Gefunden
Br 79.49 %.

Berechnet für $C_3H_7Br_4N + 1^1/_2$ aq.
Br 79.21 %.

Feuchtigkeitsbestimmung

Gefunden 6.59 % H_2O.

Berechnet 5.67 % H_2O.

Analyse des wasserfreien Salzes:

Angew. 0.1445 gr Subst. gaben

0.288 gr AgBr

Gefunden

Br 84.81 %.

Berechnet für $C_3H_6Br_3N.HBr$.

84.88 %.

Fügt man zu der wässrigen Lösung des Salzes Kaliumcarbonat, so scheidet sich die freie Base als gelbliches Oel von stechendem Geruch ab, welches äusserst leicht zersetzlich zu sein scheint.

Base $C_3H_5Br_2N$ oder $(C_3H_5Br_2N)_2$.

Dieselbe entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Tribrompropalyminbromhydrat:

$C_3H_4Br_3NH_2 . HBr + 2KHO = C_3H_5Br_2N + 2KBr + 2H_2O$.

Die Reaktion verläuft unter Erwärmung und ist nach wenigen Minuten beendet. Die Base wird dann im Wasserdampfstrom abdestillirt und das Destillat mit verdünnter Bromwasserstoffsäure neutralisirt.

Aus der eingeengten Lösung setzt sich das

Bromhydrat, $C_3H_5Br_2N . HBr$,

in gut ausgebildeten, farblosen, harten Krystallen vom Schmelzpunkt 214° ab, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen.

Gefunden

Br 81.48

Ber. für $C_3H_5Br_2N . HBr$

81.08 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_3H_5Br_2N . HBr)_2 . PtCl_4$.

Es wurde erhalten durch Zugabe von Platinchlorid zur wässrig-alkoholischen Lösung des Bromhydrats. Nach

einigem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in goldglänzenden Schüppchen ab, die sich bei 230° schwärzen ohne zu schmelzen.

Gefunden

Pt 21.42

Ber. für $C_6H_{12}Br_6N_2 . PtCl_4$

20.99 pCt.

Das Goldsalz, $C_3H_5Br_2N . HBr . AuCl_3$,

schied sich in kleinen, wohlausgebildeten, spitzen Krystallen von gelber Farbe ab, als eine alkoholische Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit Goldchlorid und hierauf mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde.

Die freie Base, aus der wässrigen Lösung ihres Salzes mit Soda gefällt, ist ein gelbliches, leicht zersetzliches Oel von charakteristischem Geruch. Mit salpetriger Säure liefert sie ein öliges Nitrosamin, dass sich weder im Wasser noch in verdünnten Mineralsäuren löst. Die Entstehung eines Nitrosamins sowie der negative Ausfall der Carbylaminprobe lassen keinen Zweifel, dass die Base die Imidgruppe enthält.

Setzt man zur wässerigen Lösung des Bromhydrats Brom, so wird es nicht absorbirt. Beim Eindampfen konnte das Salz theilweise unverändert wiedergewonnen werden. Ein anderer Theil des Salzes war durch die oxydirende Wirkung des zugesetzten Broms vollständig zerstört worden.

Das Verhalten gegen Brom beweist, dass die Base keine ungesättigte Verbindung ist. Die Annahme einer ringförmigen Constitution der neuen Base erscheint daher gerechtfertigt. Leider verhinderten die unbefriedigenden Ausbeuten eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers.

Propargylamin, $C_3H_3 . NH_2$.

Ich habe diese Base zuerst durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Salze des Bromallylamins erhalten.

Die Umsetzung vollzieht sich ziemlich glatt. Da aber grössere Quantitäten Bromallylaminsalz schwer zu beschaffen sind, so versuchte ich aus den leicht zugänglichen Salzen

des Dibrompropylamins die neue Base darzustellen, was auch gelang.

Ich verfuhr dabei in folgender Art:

Metallisches Natrium im Ueberschuss (4 Moleküle statt der berechneten drei) wurden in der 10—12 fachen Menge absolutem Alkohol, der sich in einem geräumigen Einschmelzrohr befand, aufgelöst. (Arbeitet man mit grösseren Quantitäten, so empfiehlt sich die Anwendung einer Druckflasche.)

Nachdem alles Natrium aufgelöst ist, kühlt man gut ab und trägt die berechnete Menge des Dibrompropylaminsalzes ein. Es beginnt sogleich unter Erwärmung die Abscheidung von Bromnatrium. Das Rohr muss daher während des Zuschmelzens gekühlt werden. Hierauf erhitzt man es $^5/_4$ Stunden in einem geräumigen Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die über dem Bromnatrium stehende Flüssigkeit gelblich gefärbt.

Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt in einen mit absteigendem Kühler versehenen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade der grösste Theil des Alkohols in vorgelegte, alkoholische Oxalsäurelösung, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, überdestillirt. Sowie die ersten Tropfen Alkohol übergehen, beginnt die Abscheidung des sauren Oxalats der neuen Base in feinen, weissen Nadeln. Wenn sich dieselben nicht mehr vermehren, bricht man die Destillation ab.

Bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ist das Oxalat vollkommen rein und braucht nicht mehr umkrystallisirt zu werden. Hat man aber zu kurze Zeit erhitzt, so enthält das Salz Brom, von unzersetztem Bromallylamin herrührend; erhitzt man zu lange, so ist das Salz mit Ammonoxalat gemengt, das sich beim Zerfall eines Theils der Base, infolge zu langer Einwirkung, gebildet hat. Von beiden Beimengungen ist das Oxalat durch Umkrystallisiren nur sehr schwer zu trennen.

Auch die Temperatur von 100° darf nicht überschritten werden. Als ich einmal ein Rohr kurze Zeit auf 120° erhitzte, fand ich im Destillat nur mehr Ammoniak. Das Propargylamin war vollständig zerstört worden.

Alle Versuche, die Base aus ihren Salzen zu isoliren, schlugen bis jetzt fehl. Versetzt man eine concentrirte, wässerige Lösung eines Salzes der Base mit festem Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so tritt ein basischer Geruch auf, der etwas dem des Äthylamins ähnelt, aber schwächer ist. Eine Flüssigkeit konnte hierbei niemals abgeschieden werden. Da die Base möglicherweise bei Zimmertemperatur gasförmig sein konnte, so wurde folgender Versuch angestellt: Ein an einem Ende zugeschmolzenes weites Glasrohr wurde mit Quecksilber gefüllt und in einer Quecksilberwanne aufgerichtet. Dann liess ich eine ganz concentrirte, wässerige Lösung von oxalsaurem Propargylamin im Rohr aufsteigen. Zuletzt wurde ein Stück Aetzkali eingeführt. Kaum war dasselbe im Quecksilber in die Höhe gestiegen, so begann auch die Zersetzung der Salzlösung, was sich durch die Abscheidung von Kaliumoxalat bemerkbar machte, aber auch nicht die Spur eines Gases trat auf. Die Base muss demnach eine Löslichkeit in Wasser und conc. wässerigem Alkali besitzen, welche diejenige des Ammoniaks und Methylamins um vieles übertrifft.

Die Ausbeute an Propargylaminsalz beträgt wenig mehr als die Hälfte der theoretischen Menge. Im Destillationsrückstand liessen sich durch Fällung mit Quecksilberchlorid und Phorphorwolframsäure nicht unbeträchtliche Mengen einer amorphen, nicht flüchtigen Base nachweisen, die sehr wahrscheinlich aus dem Propargylamin durch einen complicirten Condensationsprocess entstanden ist.

Das saure Oxalat, $C_3H_3 . NH_2 . C_2H_2O_4$, fällt, wie schon erwähnt in feinen, weissen Nadeln aus, wenn man die in Alkohol gelöste Base mit alkoholischer Oxalsäurelösung zusammenbringt.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in grossen, farblosen, in einander verwachsenen Tafeln, die sich in Alkohol selbst beim Kochen nur äusserst schwierig lösen. Schmelzpunkt 143°.

	Gefunden	
C	41.29	—
H	4.37	—
N	10.10	—
$C_2H_2O_4$	61 53	62.78

Berechnet für $C_3H_5N \cdot C_2H_2O_4$		
C	41.38	pCt.
H	4.82	
N	9.66	»
$C_2H_2O_4$	62.07	»

Giebt man zu einer verdünnten, wässerigen Lösung des Oxalats einige Tropfen Goldchlorid, so färbt sich nach wenigen Sekunden die Flüssigkeit prächtig purpurroth. Ich habe mich durch einen Controlversuch überzeugt, dass diese Reduction des Goldchlorids nicht eintritt, wenn man letzteres zu einer wässerigen Oxalsäurelösung hinzufügt, auch nicht, wenn die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht wird.

Propargylaminsilber

entsteht, wenn eine wässerige, ammoniakalische Lösung des Propargylaminoxalates mit einer, überschüssiges Ammoniak enthaltenden Silbernitratlösung versetzt wird. Der Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss ist nothwendig, um das Ausfallen von oxalsaurem Silber zu verhüten. Die Silberverbindung fällt als weisser, unlöslicher Niederschlag aus. Die in der Flüssigkeit suspendirte Fällung bleibt, dem Lichte ausgesetzt, einige Tage vollkommen weiss. Die getrocknete Substanz ist dagegen lichtempfindlicher, sie nimmt schon nach ungefähr eintägigem Stehen eine dunkle Färbung an. Beim Erhitzen verpufft der trockne Körper ziemlich stark. Aus diesem Grund misslang auch ein Versuch, den Silbergehalt durch Erhitzen im Tiegel quantitativ zu bestimmen. Zu einer Analyse auf nassem Wege reichte das vorhandene Material nicht mehr aus. Als eine kleine Menge des Körpers in einem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen vorsichtig erhitzt wurde, schwärzte er sich bei 230° unter totaler Zersetzung ohne zu schmelzen.

Propargylaminpikrat, $C_3H_3NH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Eine alkoholische Lösung von Propargylamin, wie sie bei der schon beschriebenen Darstellung der Base durch Destillation erhalten wird, wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in geringem Ueberschusse versetzt, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt. Lässt man dieselbe bei Zimmertemperatur langsam verdunsten, so krystallisirt das Salz in

grossen, schön roth gefärbten Blättern oder Tafeln vom Schmelzpunkt 189° aus, die durch Waschen mit Aether, in dem sie unlöslich sind, von überschüssiger Pikrinsäure befreit werden.

Propargylaminchlorhydrat, $C_3H_3 . NH_2 . HCl$.

Es wurde anfangs versucht, dieses Salz durch Neutralisation der alkoholischen Lösung der Base mit wässeriger Salzsäure und Eindunsten der Flüssigkeit darzustellen. Dabei trat aber stets unter Abscheidung von Salmiak Zersetzung ein.

Wahrscheinlich wandelt sich die Base bei Gegenwart einer wässerigen Säure zuerst unter Addition von Wasser in das höchst unbeständige Acetonamin, $CH_3 . CO . CH_2 . NH_2$, um, von dem dann nur die Zerfallsproducte übrig bleiben. Schliesst man jedoch das Wasser vollständig aus, leitet in die alkoholische Lösung der Base getrocknete gasförmige Salzsäure ein und verdunstet das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, so krystallisirt das Chlorhydrat in weissen Blättern aus, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, ziemlich lichtempfindlich sind und sich nur kurze Zeit unverändert aufbewahren lassen.

	Gefunden
HCl	40.22

	Ber. für C_3H_6NCl
HCl	39.89 pCt.

Propargylaminbromhydrat, $C_3H_3 . NH_2 . HBr$,

wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt. Farblose, durchsichtige, dünne Blättchen, die bei 130° zu sintern beginnen und bei 171° schmelzen. Das Salz ist ebenfalls unbeständig und lichtempfindlich.

	Gefunden
HBr	58.90

	Ber. für C_3H_6NBr
HBr	59.56 pCt.

Methylpropargylamin, $C_3H_3 . NH . CH_3$.

Das Jodhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Propargylamin in alkoholischer Lösung.

Verdunstet man das Lösungsmittel und das überschüssige Methyljodid bei Lichtabschluss im Vacuum, so krystallisirt das Salz in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, farblosen, zu Bündeln vereinigten Nadeln oder Spiessen aus. Die Krystalle sind ausserordentlich hygroskopisch und zerfliessen an der Luft in wenigen Sekunden. Da sich jedoch die Verbindung ohne Zersetzung bis gegen 100° erhitzen lässt, so konnte sie getrocknet und analysirt werden. Sie schmilzt bei 83° und färbt sich am Lichte rasch unter Jodabscheidung.

	Gefunden
J	65.16

	Ber. für C_4H_8NJ
J	64.47 pCt.

Die freie Base scheidet sich auf Zusatz von Kaliumcarbonat zur concentrirten wässerigen Lösung des Salzes als gelblich gefärbte, äusserst flüchtige Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruche aus. Da die vorhandene Menge zu einer Siedepunktsbestimmung nicht ausreichte, wurde die Base direct in alkoholische Oxalsäurelösung destillirt. Das saure

Methylpropargylaminoxalat, $C_3H_3 . NH . CH_3 . C_2H_2O_4$, fällt in feinen, weissen, in Alkohol schwerlöslichen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich es in warzenförmig gruppirten, kurzen Nädelchen vom Schmelzpunkt 141°.

	Gefunden
$C_2H_2O_4$	56.87

	Ber. für $C_4H_7N . C_2H_2O_4$
$C_2H_2O_4$	56.60 pCt.

Durch Zusammenbringen von alkoholischer Propargylaminlösung mit Aethyljodid und Propylbromid wurden das Jodhydrat des Aethylpropargylamins und das bromwasserstoffsaure Propylpropargylamin erhalten. Ersteres stellt lange, weisse, lichtempfindliche Nadeln vor, letzteres krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 180°.

Beide Salze wurden vorläufig nicht weiter untersucht.

Isoamylpropargylamin, $C_3H_3 . NH . C_5H_{11}$.

Die Einwirkung des Natriumalkoholats auf das von Paal vor einiger Zeit dargestellte i-Amyldibrompropylamin (loc. cit.) verläuft genau wie bei Dibrompropylamin.

$$C_3H_5Br_2 . NH . C_5H_{11} . HBr + 3\ NaOC_2H_5 = 3\ NaBr + 3\,C_2H_5OH + C_3H_3 . NH . C_5H_{11}.$$

Das Bromhydrat wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium gelöst, in Alkohol zusammengebracht und im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit gelb gefärbt. Das Reactionsproduct wurde auf dem Wasserbade der Destillation unterworfen und das übergehende in alkoholischer Oxalsäure aufgefangen.

Es schied sich nur wenig Oxalat ab, da die neue Base über 100° siedet und der Hauptmenge nach im Destillationsrückstand bleibt.

Um die Base zu gewinnen wurde der Rückstand mit soviel Wasser versetzt, dass alles Bromnatrium in Lösung geht und hierauf Kaliumcarbonat eingetragen, bis der noch vorhandene Alkohol sich als Schicht über der wässerigen Lösung absetzt. Die alkoholische Schicht, welche die Base gelöst enthält, wurde abgehoben, mit Stangenkali getrocknet und destillirt. Bis 150° war fast alle Flüssigkeit übergegangen. Das Destillat wurde in alkoholischer Oxalsäure aufgefangen, in der sich reichliche Mengen des sauren

oxalsauren i-Amylpropargylamins

in kleinen, weissen Nadeln abschieden. Die von beiden Destillationen erhaltenen Oxalate zeigten den gleichen Schmelzpunkt 204° und gleiches Aussehen, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Der Schmelzpunkt des Salzes ändert sich auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser nicht. Das Oxalat krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

	Gefunden
$C_2H_2O_4$	38.71
H_2O	7.38

Ber. für $C_8H_{15}N \cdot C_2H_2O_4 \cdot H_2O$

$C_2H_2O_4$	38.62 pCt.
H_2O	7.72 »

Das freie i-Amylpropargylamin scheidet sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali zur wässerigen Lösung des Oxalats als basisch riechende Flüssigkeit aus. Eine genauere Untersuchung derselben konnte bis jetzt wegen Materialmangel nicht ausgeführt werden.

i-Amylpropargylaminbromhydrat,
$C_3H_3 \cdot NH \cdot C_5H_{11} \cdot HBr$,

wurde wie das entsprechende Propargylaminsalz durch Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in die alkoholische Lösung der Base und Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum dargestellt. Es krystallisirt in prächtigen, perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 186°.

	Gefunden
HBr	39.57

Ber. für $C_8H_{15}N \cdot HBr$

HBr	39.32 pCt.

Zum Schluss muss ich noch der Versuche Erwähnung thun, welche gemacht wurden, um die bei der Darstellung der bromirten Allylaminderivate sich bildenden Oxybasen zu gewinnen, die allerdings keinen positiven Erfolg hatten. Des Versuchs mit Benzoylchlorid habe ich bereits Erwähnung gethan. Die nach dem Ueberdestilliren im Dampfstrom verbleibende Flüssigkeit, welche die Oxybasen in Lösung enthält, wurde mit Essigsäure versetzt und mit einer Lösung von $HgCl_2$ in Alkohol zusammengebracht. Es scheidet sich ein schmutziggelber amorpher Niederschlag eines Quecksilberdoppelsalzes ab. Derselbe wurde filtrirt, sodann gelöst und das Quecksilber mit H_2S gefällt. Nach dem Abfiltriren und Eindampfen verblieb ein harziges Oel, welches nicht zu analysiren war.

Ein anderer Versuch wurde mit Phosphorwolframsäure gemacht. Es wurde ein bei längerem Stehen sich violett färbender Niederschlag erhalten; derselbe wurde abfiltrirt und ausgewaschen, dann mit reinem Barythydrat in einer Reibschale unter Zusatz von etwas Wasser zusammengerieben, wobei Erwärmung eintrat. Nachdem hierauf die Masse filtrirt war, von dem auf dem Filter zurückbleibenden unlöslichem phosphorwolframsaurem Baryt, wurde in das Filtrat längere Zeit Kohlensäure eingeleitet, um das in Lösung gezogene Barythydrat zu entfernen. Nach dem Abfiltriren und Eindampfen der Lösung blieb ein brauner Syrup zurück von basischem Geruch, der indess keine Tendenz zu Salzbildung zeigte, da auf Zusatz eine Lösung von Oxalsäure kein Niederschlag entstand.

Auch ein Versuch durch Einwirkung von concentrirter

Schwefelsäure auf Dibrompropylaminbromhydrat eine Oxybase zu erhalten, scheiterte, war aber insofern interessant, als er die grosse Beständigkeit des Salzes gegen Schwefelsäure zeigte. 5 gr $C_3H_5Br_2NH_2HBr$ wurden in einem kleinen Kölbchen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt. Die Lösung färbte sich braun und es entwichen Dämpfe von Bromwasserstoff. Als ich das verdampfte Wasser ersetzen wollte, schied sich beim Zugiessen ein krystallisirtes Salz ab. Da dies nur schwefelsaures Dibrompropylamin sein konnte, und dasselbe noch nicht bekannt war, so wurde das Kölbchen abgekühlt. Es schied sich nun in reichlicher Menge das Salz ab. Nach dem Trocknen wurde es umkrystallisirt, um anhaftende H_2SO_4 zu entfernen, dabei zeigte es sich nun, dass es kein schwefelsaures Salz war, was ich erhalten hatte, sondern, dass sich wieder bromwasserstoffsaures Dibrompropylamin gebildet hatte.

Erhitzen von $C_3H_5Br_2NH_2HBr$ im Einschlussrohr auf 130° hatte vollständige Verkohlung zur Folge.